

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. August 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/55059 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C06B 47/14, C08F 8/14, 8/30 (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, ZA.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00220

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(22) Internationales Anmelde datum:  
10. Januar 2001 (10.01.2001)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

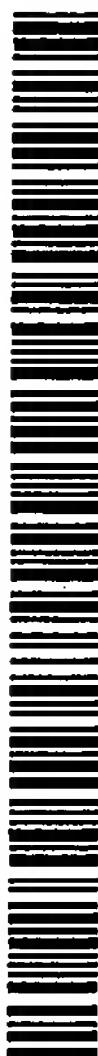
Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 03 297.4 27. Januar 2000 (27.01.2000) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: KLUG, Peter; Am Hohen Stein 22, 63762 Grossostheim (DE). BENDER, Rolf; Grünwiesenweg 2, 61440 Oberursel (DE).




---

(54) Title: EXPLOSIVES CONTAINING MODIFIED COPOLYMERS CONSISTING OF POLYISOBUTYLENE, VINYL ESTERS AND MALEIC ACID ANHYDRIDE AS EMULSIFIERS

(54) Bezeichnung: SPRENGSTOFFE, ENTHALTEND MODIFIZIERTE COPOLYMERE AUS POLYISOBUTYLEN, VINYLESTERN UND MALEINSÄUREANHYDRID ALS EMULGATOREN

**WO 01/55059 A1**

(57) Abstract: The invention relates to an explosive composition containing the following: (A) an oxygen-providing component which forms a disperse phase; (B) an organic component which forms a dispersion phase; and (C) at least one emulsifier. The invention is characterized in that the emulsifier is a copolymer containing structural units which are derived from (a) maleic acid anhydride, (b) one or more olefins with more than 40 carbon atoms and (c) a vinyl esters of carboxylic acids with 2 to 12 C-atoms, in a statistical or controlled sequence. The structural units that are derived from maleic acid anhydride are modified by reaction with alcohols, aminoalcohols, ammonia or amines.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist daher eine Sprengstoffzusammensetzung, enthaltend A) einen sauerstoffliefernden Bestandteil, der eine disperse Phase bildet, B) einen organischen Bestandteil, der eine Dispersionsphase bildet, und C) mindestens einen Emulgator, dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator ein Copolymer, enthaltend in statistischer oder geregelter Abfolge Struktureinheiten, die sich von a) Maleinsäureanhydrid, b) einem oder mehreren Olefinen mit mehr als 40 Kohlenstoffatomen, und c) einem Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen ableiten, wobei die Struktureinheiten, die sich von Maleinsäureanhydrid ableiten, durch Reaktion mit Alkoholen, Aminoalkoholen, Ammoniak oder Aminen modifiziert sind, umfasst.

**Beschreibung**

Sprengstoffe, enthaltend modifizierte Copolymeren aus Polyisobutylen, Vinylestern

5 und Maleinsäureanhydrid als Emulgatoren

Unter den heute weltweit verwendeten Sprengstoffen sind die Ammoniumnitratsprengstoffe die größte Gruppe. Sie finden speziell im Bergbau weite Verbreitung. Eine besonders wichtige Gruppe unter den

10 Ammoniumnitratsprengstoffen sind hierbei die Emulsionssprengstoffe, die im wesentlichen aus einer Wasser(bzw. Salz)-in-Öl-Emulsion einer bei Raumtemperatur übersättigten wässrigen Lösung in einer Ölmatrix (fuel) bestehen. Die Ölphase ist die durchgehende Phase und umschließt kleine Tröpfchen übersättigter Lösung des Oxidationsmittels. Hierbei kann der  
15 Wassergehalt der Lösung bis unter 4 Gew.-% betragen. Die gelösten Salze sind metastabil und haben eine Tendenz zur Kristallisation. Bilden sich beispielsweise Ammoniumnitratkristalle, so hat dies ungünstige Auswirkungen auf die Emulsion (Verfestigung, die Emulsion ist nicht mehr pumpbar) als auch auf die Kapselempfindlichkeit der Emulsion, d.h. der Sprengstoff wird weniger sensibel  
20 gegenüber einer Initialzündung. Um eine solche Emulsion stabil zu halten, benötigt man daher im allgemeinen einen Emulgator, der sich zur Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen eignet. Er fördert aufgrund seiner Oberflächenaktivität die Emulgierung der Salzphase in kleinen Tröpfchen und behindert nach Bildung der Emulsion die Koaleszenz der gebildeten Tröpfchen.

25 Die Emulsion, auch Matrix genannt, ist im allgemeinen noch nicht zündbar, und deshalb muss zur Erreichung einer ausreichenden Kapselempfindlichkeit die Dichte der Matrix noch durch Zugabe von Glashohlkugeln (glas-bubbles), durch chemisches Aufgasen (gassing) oder auf anderem Wege, wie beispielsweise  
30 durch Zugabe gekörnten Ammoniumnitrats, verringert werden. Dann sind die Emulsionen u.U. auch ohne Booster mit Zündkapseln zündbar. Bei solchen Emulsionen handelt es sich um Sicherheitssprengstoffe. Diese Technik wurde erstmals in US-3 447 978 beschrieben.

US-3 447 978 offenbart Sprengstoffemulsionen, bestehend aus einer Salz-in-Öl-Emulsion einer übersättigten Ammoniumnitratlösung in einer Ölmatrix, wobei ein Emulgator des Wasser-in-Öl-Typs, z.B. ein Sorbitanester, Fettsäureglyceride oder Phosphorsäureester als Emulgatoren in Frage kommen. Diese Emulgatoren

5 liefern aber nur Emulsionen mit geringer Langzeitstabilität.

EP-A-0 155 800 offenbart Emulsions-Explosivstoffgemische, die Emulgatoren enthalten, wobei mindestens ein Emulgator stark lipophil und ein Mittel zur Abänderung der elektrischen Leitfähigkeit der Emulsion ist, das im wesentlichen

10 aus einem lipophilen und aus einem hydrophilen Anteil besteht, und bei dem der lipophile Bestandteil eine Kettenstruktur hat, die von einem Polymer eines 3-6 C-Atome enthaltenen Monoolefins abgeleitet ist. Speziell werden Umsetzungsprodukte von Poly(isobutaryl)bernsteinsäureanhydrid mit Aminoalkoholen, Aminen und Sorbitol als Emulgatoren beschrieben.

15

EP-A-0 285 608 offenbart Wasser in Öl-Emulsionen, wobei als Emulgatoren Umsetzungsprodukte aus einer kohlenwasserstoffsubstituierten Carbonsäure oder einem kohlenwasserstoffsubstituierten Anhydrid (oder einem davon abgeleiteten Ester oder Amid) mit Ammoniak oder mindestens einem Amin enthalten sind, wobei der Kohlenwasserstoffrest im Mittel 20-500 Kohlenstoffatome besitzt. Es werden keine Polymere mit mehreren KW-Resten offenbart. Im speziellen werden Umsetzungsprodukte von Poly(isobutetyl)bernsteinsäureanhydriden mit Morpholin und Aminoalkoholen beschrieben.

25 Die in EP-A-0 155 800 und EP-A-0 285 608 genannten Emulgatoren, die auf Polyisobutetylbernsteinsäureanhydrid (d.h. dem Umsetzungsprodukt aus einem langkettigen, verzweigten Olefin mit Maleinsäureanhydrid) basieren, ergeben im Gegensatz zu den in US-3 447 978 genannten Emulgatoren der ersten Generation sehr langzeitstabile Emulsionen. Die zugrundeliegenden Emulgatoren weisen aber 30 den Nachteil auf, dass zu ihrer Synthese aufgrund der zugrundeliegenden En-Reaktion sehr hohe Temperaturen (180 - 230°C) und relativ lange Reaktionszeiten nötig sind, was zu einem hohen Energieverbrauch und dementsprechend hohen Herstellkosten führt.

Auch gehören Polymere aus Polyisobutylen und Maleinsäureanhydrid zum Stand der Technik.

WO-A-90/03359 offenbart Polymere aus Polyisobutylen und Maleinsäureanhydrid,

5 die nach Funktionalisierung mit Polyaminen als Additive in Kraftstoffen und Schmierölen Verwendung finden können. EP-A-0 831 104 offenbart Terpolymere aus Polyisobutylen,  $\alpha$ -Olefinen und Maleinsäureanhydrid sowie Umsetzungsprodukte dieser Terpolymere mit Polyaminen für analoge Anwendungen.

10

Die nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung 198 47 868 beschreibt modifizierte Copolymeren aus Polyisobuten und Maleinsäureanhydrid und ggf. Allylpolyglykolethern als Sprengstoffemulgatoren. Diese Produkte sind sehr wirkungsvolle Emulgatoren für Emulsionssprengstoffe. Diese Produkte haben im Gegensatz zu den in EP-A-0 155 800 und EP-A-0 285 608 genannten Verbindungen mehrere hydrophobe Gruppen und mehrere hydrophile Kopfgruppen am Polymerrückgrat. Die zugrundeliegenden polymeren Anhydride können bei bedeutend niedrigerer Temperatur (80 - 150°C) und durch radikalische Copolymerisation bedeutend schneller als die Alkenylbernsteinsäurederivate des

15 Standes der Technik hergestellt werden, so dass sie sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aufweisen. Die Produkte weisen trotz der im Vergleich zu Polyisobutenylbernsteinsäurederivaten deutlich höheren Molekulargewichte keine erhöhten Viskositäten auf, so dass die Produkte trotz des höheren Molekulargewichtes problemlos zu handhaben sind. Dabei entspricht die Emulgierwirkung und Emulsionsstabilität der Produkte,

20 insbesondere in Mischungen mit geringen Mengen von Co-Emulgatoren, mindestens der im Stand der Technik genannten Produkte. Allerdings neigen diese Substanzen teilweise zur Bildung von Trübungen im Produkt.

25

30 Überraschenderweise kann man diese Trübungen jedoch vermeiden, wenn man Copolymeren aus Polyisobuten, Maleinsäureanhydrid und Vinylestern von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen einsetzt. Diese Emulgatoren weisen gleiche oder bessere Emulgierwirkung wie die in der deutsche Patentanmeldung

198 47 868 aufgeführten Verbindungen auf und sind auf gleichem Wege mit niedrigem Energieaufwand herzustellen, bilden aber klare und stabile Produkte. Gegenstand der Erfindung ist daher eine Sprengstoffzusammensetzung, enthaltend

5

- A) einen sauerstoffliefernden Bestandteil, der eine disperse Phase bildet,
- B) einen organischen Bestandteil, der eine Dispersionsphase bildet, und
- C) mindestens einen Emulgator,

10 dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator ein Copolymer, enthaltend in statistischer oder geregelter Abfolge Struktureinheiten, die sich von

15  
a) Maleinsäureanhydrid,  
b) einem oder mehreren Olefinen mit mehr als 40 Kohlenstoffatomen,  
und  
c) einem Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen ableiten,

20 wobei die Struktureinheiten, die sich von Maleinsäureanhydrid ableiten, durch Reaktion mit Alkoholen, Aminoalkoholen, Ammoniak oder Aminen modifiziert sind, umfasst.

Im folgenden bezeichnet "Maleinsäureanhydrid" auch das im oben angegebenen Sinne durch Reaktion mit Alkoholen, Aminoalkoholen, Ammoniak oder Aminen modifizierte Maleinsäureanhydrid.

25

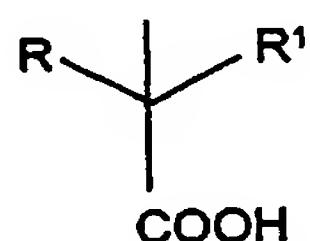
Der erfindungsgemäße Sprengstoffemulgator enthält in der Copolymerkette mindestens ein Olefin, vorzugsweise ein  $\alpha$ -Olefin mit mehr als 40, vorzugsweise von 40 bis 500, insbesondere 40 bis 200 Kohlenstoffatomen. Im Copolymer können darüber hinaus noch weitere Comonomere enthalten sein.

30

Geeignete Olefine für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymere sind Olefine mit bevorzugt  $\alpha$ -ständiger Doppelbindung oder Mischungen verschiedener solcher Olefine. Besonders bevorzugt hierfür sind Olefine, die durch

Polymerisation von C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Monoolefinen entstehen, wie z.B. Polypropylene oder Polyisobutylen im Molekulargewichtsbereich von vorzugsweise 200-5000 g/mol und enthalten > 30 %, bevorzugt > 50 %, besonders bevorzugt > 70 % Isomere mit  $\alpha$ -ständiger Doppelbindung, d.h. z.B. mit einer Endgruppe R-C(=CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>.

- 5 Solche Polyisobutylenequalitäten sind z.B. unter den Handelsnamen Glissopal® oder Ultravis® zu erhalten. Hierbei sind solche Polyisobutylen besonders geeignet, die einen hohen Anteil an Isomeren mit  $\alpha$ -ständiger Doppelbindung aufweisen.
- Als Vinylester sind Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen, bevorzugt mit 4 bis 12 C-Atomen geeignet, wie z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, besonders bevorzugt Vinylester von Carbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen, die eine tertiäre Verzweigung der Kohlenstoffkette aufweisen, wie insbesondere Neocarbonsäurevinylester.
- 15 Die im Copolymer enthaltenen Vinylester von Neocarbonsäuren leiten sich von Neocarbonsäuren der Formel



- ab, die insgesamt 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen. R und R¹ sind lineare Alkylreste. Vorzugsweise handelt es sich bei den Neocarbonsäuren um Neononan-, Neodecan-, Neoundecan- oder Neododecansäure.

- Die erfindungsgemäßen Sprengstoffemulgatoren können nach an sich bekannten Methoden synthetisiert werden, eine Beschreibung findet sich z.B. in Oil Gas European Magazine 1996, 22, 38-40. Man polymerisiert vorzugsweise zunächst Mischungen von Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen, bevorzugt  $\alpha$ -Olefinen, besonders bevorzugt Polyisobutylene und Vinylestern mit Maleinsäureanhydrid unter Verwendung eines geeigneten Radikalstarters. Das molare Mengenverhältnis zwischen Maleinsäureanhydrid und der Summe der anderen Monomeren beträgt vorzugsweise von 0,7:1 bis 1,6:1. Die Polymerisation kann in Substanz, aber auch in einem nichtprotischen Lösungsmittel durchgeführt

werden. Die Reaktionstemperatur der Polymerisation liegt zwischen 50 und 200°C, bevorzugt zwischen 80 und 160°C. Es bilden sich bevorzugt alternierende Copolymeren aus Olefin und Maleinsäureanhydrid. Im zweiten Reaktionsschritt wird das entstehende Polymer in einer polymeranalogen Reaktion mit Alkoholen oder

5 Aminoalkoholen zu polymeren Halbestern, mit Ammoniak und/oder Aminen und ggf. auch mit Aminoalkoholen zu polymeren Halbamiden oder Imiden umgesetzt.

Geeignete Alkohole für die Funktionalisierung der Maleinsäureanhydrid-Copolymeren zu Halbestern sind Monoalkohole mit 1-6 C-Atomen, z.B. Methanol,

10 Ethanol, Propanole, Butanole oder Pentanole; ebenfalls sind Alkylpolyglykole geeignet.

Geeignete Aminoalkohole sind beispielsweise N,N-Dimethylaminoethanol, N,N-Diethylaminoethanol, N,N-Dibutylaminoethanol, 3-Dimethylaminopropanol,

15 N-Hydroxyethylmorpholin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 3-Aminopropanol, Isopropanolamin und 2-(2-Aminoethoxy)ethanol. Die Halbesterbildung wird bei 30 bis 150°C, bevorzugt bei 50 bis 100°C durchgeführt. Um Vernetzungsreaktionen zu vermeiden, sind Aminoalkohole mit tertiärem Aminstickstoff und einer Hydroxyfunktion wie Dimethylaminoethanol,

20 Diethylaminoethanol oder N-Hydroxyethylmorpholin besonders bevorzugt.

Geeignete Amine für die Funktionalisierung der Maleinsäureanhydrid-Copolymeren sind Monoamine mit primärer oder sekundärer Aminofunktion wie Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Laurylamin, Cocosfettamin, Stearylamin, Dimethylamin,

25 Diethylamin, Dibutylamin usw., aber auch Di- und Polyamine, z.B. 3-Dimethylaminopropylamin, 3-Diethylaminopropylamin oder 3-Morpholinopropylamin.

Bevorzugte Amine enthalten nur eine kondensationsfähige Alkohol- bzw.

30 Aminogruppe, um ein unerwünschtes Vernetzen (crosslinking) der einzelnen Polymereinheiten zu verhindern. Mit den angeführten Aminen erhält man zum Halbamid funktionalisierte Olefin/MSA-Copolymeren (MSA = Maleinsäureanhydrid) bei Reaktionstemperaturen von maximal 50-60°C. Oberhalb von 50°C setzt

vermehrt Imidbildung ein, so dass man, falls man zum Imid funktionalisierte Olefin/MSA-Copolymere erhalten will, vorzugsweise im Temperaturbereich von ca. 50 bis ca. 150°C arbeitet.

- 5 Die Umsetzungen zu den Halbestern, Halbamiden und Imiden können sowohl in Substanz, als auch in einem Lösungsmittel, bevorzugt dann in dem für die Bildung der Sprengstoffemulsion verwendeten Mineralöl durchgeführt werden. Letzteres ist besonders bevorzugt, falls die Viskosität des Emulgators dies erfordert.
- 10 Die erfindungsgemäßen Sprengstoffemulgatoren können mit allen gängigen Sprengstoffemulgatoren gemischt werden. Bevorzugte Mischkomponenten sind sowohl die in US-3 447 978 verwendeten Wasser-in-Öl-Emulgatoren, wie Sorbitanmonooleat, Glyceride, Phosphorsäureester usw., aber auch Amidamine/Imidazoline die durch Kondensation von Fettsäuren mit Polyaminen erhältlich sind. Besonders bevorzugt sind Mischungen der erfindungsgemäßen Sprengstoffemulgatoren mit den monomeren Emulgatoren, wie sie in EP-A-0 155 800 und EP-A-0 285 608 genannt sind, d.h. mit Derivaten von Alkenylbernsteinsäureanhydriden, wie Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, d.h. Halbestern, Halbamiden, Imiden und Salzen hiervon mit Aminen und
- 15 Alkalimetallen.
- 20

Die erfindungsgemäßen Sprengstoffemulgatoren sind für die Verwendung als Bestandteil C in den erfindungsgemäßen Sprengstoffzusammensetzungen (Emulsionssprengstoffen) geeignet.

- 25 Die Salzphase des Emulsionssprengstoffs (Bestandteil A) besteht aus einer übersättigten Lösung eines sauerstoffabspaltenden Salzes, wobei vorzugsweise Ammoniumnitrat verwendet wird. Als Zusätze können andere sauerstoffabgebende Salze, z.B. andere Nitrato wie Natrium- oder Kaliumnitrat
- 30 sowie Perchlorate Verwendung finden.

Als Ölphase (Bestandteil B) benutzt man im allgemeinen Mineralöle, besonders paraffinische Mineralöle. Es ist auch möglich naphthenbasiache Öle, Pflanzenöle,

Altöl oder Dieselöl zu benutzen. Die eingesetzten Sprengstoffemulgatoren werden meist in der Ölphase vorgelöst. Die Sprengstoffemulgatoren können als Konzentrat (bis zu 100 % Wirksubstanz) aber auch als Lösung in einem geeigneten Öl eingesetzt werden, falls die Eigenviskosität des

5 Sprengstoffemulgators zu hoch ist.

Weitere Hilfsstoffe sind Konsistenzgeber wie Wachse, Paraffine oder Elastomere, falls patronierter Sprengstoff hergestellt werden soll, Produkte, die die Wasserbeständigkeit der Emulsion erhöhen sollen wie Siliconöle, aber auch

10 weitere Emulsionsstabilisatoren, Verdicker oder Antioxidantien , die die Alterung des Sprengstoffemulgators verhindern sollen.

Die Sprengstoffemulsion setzt sich im allgemeinen aus 20-97 Gew.-%, bevorzugt 30-95 Gew.-%, besonders bevorzugt aus 70-95 Gew.-% der diskontinuierlichen

15 Phase (d.h. vorwiegend Wasser und Ammoniumnitrat mit den sonstigen wasserlöslichen Additiven) zusammen, der Wassergehalt bewegt sich im Bereich von 2-30 %, bevorzugt im Bereich von 4-20 %. Die Ölphase (mit den darin gelösten Additiven) umfasst ca. 1-20 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung, bevorzugt aber 1-10 %. Der Emulgatoranteil der Gesamtzusammensetzung liegt 20 im Bereich von 0,2-5 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,4-3 %.

Zur Herstellung der Sprengstoffemulsionen benutzt man gängige Emulgierverfahren. Man stellt zunächst eine 80-100°C warme, übersättigte Ammoniumnitratlösung (ggf. unter Zusatz weiterer wasserlöslicher oben

25 angeführter Hilfsstoffe) her und erwärmt solange, bis alle Feststoffe gelöst sind, ggf. kann man zur Entfernung unlöslicher Stoffe filtrieren. Parallel stellt man eine ebenfalls 50-100°C warme Lösung des Emulgators in der Ölmatrix (ebenfalls unter Zusatz weiterer öllöslicher Hilfsstoffe wie Wachse, Paraffine, Antioxidantien, Konsistenzgeber etc.) her. Sodann gibt man unter Rühren bevorzugt die 30 Salzschmelze in die Öl/Emulgatormischung, aber auch die umgekehrte Fahrweise ist möglich. Kräftiges Nachrühren verstärkt hierbei die Emulsionsbildung. Das Einschleppen von Kristallisationskeimen in die Emulsion muss dabei vermieden werden. Anschließend gibt man ggf. weitere Komponenten, wie Glashohlkugeln

(glass bubbles), Feststoffe wie TNT, feste Brennstoffe wie Aluminium oder Schwefel, inerte Materialien wie Baryt oder Natriumchlorid oder ungelöstes Ammoniumnitrat zu und röhrt, bis die Feststoffe homogen verteilt sind. Bei chemical gassing (chemisches Aufgasen) gibt man z.B. Thioharnstoff und 5 Natriumnitrit zu, was innerhalb einer gewissen Zeit zum Aufgasen der Emulsion führt. Technisch kann der Emulgierschritt in speziellen Mischern und ggf. unter Verwendung statischer Mischelemente bewerkstelligt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Terpolymer, enthaltend

10 Monomereinheiten abgeleitet aus

- A) einem Olefin mit mehr als 40 C-Atomen,
- B) Maleinsäureanhydrid, und
- C) einem Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen.

15 Das Olefin hat vorzugsweise von 40 bis 500, insbesondere von 40 bis 200 Kohlenstoffatome. Es handelt sich vorzugsweise um ein  $\alpha$ -Olefin, besonders bevorzugt um ein Polyisobuten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um modifizierte Terpolymere, die durch polymeranaloge Umsetzung o.g Terpolymeren mit Alkoholen, Aminen und Aminoalkoholen 20 erhalten werden. Die erfindungsgemäßigen Terpolymere werden als Emulgatoren in Sprengstoffzusammensetzungen verwendet.

Besonders bevorzugte Terpolymere enthalten Monomereinheiten aus

- A) 18 bis 70 mol-% Polyisobuten
- B) 25 bis 80 mol-% Maleinsäureanhydrid
- C) 2 bis 20 mol-% Vinylester.

Wie die unten angeführten Versuchsbeispiele belegen, zeigen die erfindungsgemäßigen, polymeren Emulgatoren allein oder insbesondere in 30 Mischung mit anderen Emulgatoren wie z.B. gängigen Polyisobutylenebernsteinsäure-halbestern gleiche Emulsionsstabilitäten im Vergleich zu einem konventionellen Polyisobutylenebernsteinsäurederivat.

**Beispiele:****Synthese des polymeren Emulgators**

5 Beispiel 1: Copolymer aus Maleinsäureanhydrid, Neodecansäurevinylester (VEOVA 10) und Polyisobutylen

In einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer wurden 800 g (0,80 mol) eines Polyisobutylens mit hohem  $\alpha$ -Olefinanteil und einem Molekulargewicht von 10 1000 g/mol (Glissopal® 1000, BASF), 39,6 g (0,20 mol) VEOVA 10, 147,1 g (1,50 mol) Maleinsäureanhydrid und 707 g Xylol vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Dann wurde 3 x bis 100 mbar evakuiert und zur Inertisierung jeweils mit Stickstoff belüftet. Es wurden bei 80°C 9,9 g (1 Gew.-%) tert.-Butylperbenzoat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 30 Stunden bei 80°C gerührt. Dann 15 wurde eine Destillationsbrücke aufgesetzt und zunächst Xylol, dann bei max. 200°C/20 mbar überschüssiges Maleinsäureanhydrid entfernt. Nach Abkühlen 15 wurden 952 g eines rotbraunen, klaren Öls erhalten.  
Molekulargewicht (GPC): Mn = 1480 g/mol, Mw = 4896 g/mol

20 Beispiel 2: Copolymer aus Maleinsäureanhydrid, Neodecansäurevinylester (VEOVA 10) und Polyisobutylen

In einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer wurden 810 g (0,81 mol) eines Polyisobutylens mit hohem  $\alpha$ -Olefinanteil und einem Molekulargewicht von 25 1000 g/mol (Glissopal® 1000, BASF), 17,8 g (0,09 mol) VEOVA 10, 132,3 g (1,35 mol) Maleinsäureanhydrid und 700 g Xylol vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Dann wurde 3 x bis 100 mbar evakuiert und zur Inertisierung jeweils mit Stickstoff belüftet. Es wurden bei 80°C 9,6 g (1 Gew.-%) tert.-Butylperbenzoat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 30 Stunden bei 80°C gerührt. Dann 30 wurde eine Destillationsbrücke aufgesetzt und zunächst Xylol, dann bei max. 200°C/20 mbar überschüssiges Maleinsäureanhydrid entfernt. Nach Abkühlen wurden 928 g eines rotbraunen, klaren Öls erhalten.  
Molekulargewicht (GPC): Mn = 1405 g/mol, Mw = 4282 g/mol

MSA-Äquivalent: 909,6 g/mol

Beispiel 3: Copolymer aus Maleinsäureanhydrid, Neodecansäurevinylester  
(VEOVA 10) und Polyisobutylene

5

In einem 2 l-Vierhalskolben mit Rührer wurden 950 g (0,95 mol) eines Polyisobutylen mit hohem  $\alpha$ -Olefinanteil und einem Molekulargewicht von 1000 g/mol (Glissopal<sup>®</sup> 1000, BASF), 9,9 g (0,05 mol) VEOVA 10, 147,1 g (1,50 mol) Maleinsäureanhydrid und 580 g Xylol vorgelegt und auf 80°C erhitzt.

10 Dann wurde 3 x bis 100 mbar evakuiert und zur Inertisierung jeweils mit Stickstoff belüftet. Es wurden bei 80°C 11,1 g (1 Gew.-%) tert.-Butylperbenzoat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 30 Stunden bei 80°C gerührt. Dann wurde eine Destillationsbrücke aufgesetzt und zunächst Xylol, dann bei max. 200°C/20 mbar überschüssiges Maleinsäureanhydrid entfernt. Nach Abkühlen 15 wurden 1077 g eines rotbraunen, klaren Öls erhalten.

Molekulargewicht (GPC): Mn = 1423 g/mol, Mw = 4857 g/mol

MSA-Äquivalent: 823 g/mol

Beispiel 4: Umsetzung Beispiel 1 mit Diethylaminoethanol

20

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Rührer wurden 101 g eines paraffinischen Mineralöls und 207 g (0,25 mol) des Copolymers aus Beispiel 1 vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 90°C erhitzt. Innerhalb 10 min wurden 29,3 g (0,25 mol) N,N-Diethylethanolamin zugetropft und 5 Stunden bei 100°C gerührt.

25 Es wurden 3,4 g Celite zugesetzt, homogenisiert und über eine Drucknutsche bei 100°C filtriert. Es wurde 271 g eines rotbraunen Öls mit Säurezahl 28,0 mg KOH/g und Basenstickstoff 0,91 % erhalten.

Beispiel 5: Umsetzung Beispiel 2 mit Diethylaminoethanol

30

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Rührer wurden 110 g eines paraffinischen Mineralöls und 227 g (0,25 mol) des Copolymers aus Beispiel 2 vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 90°C erhitzt. Innerhalb 10 min wurden 29,3 g

(0,25 mol) N,N-Diethylethanolamin zugetropft und 5 Stunden bei 100°C gerührt. Es wurden 3,7 g Celite zugesetzt, homogenisiert und über eine Drucknutsche bei 100°C filtriert. Es wurde 299 g eines rotbraunen Öls mit Säurezahl 25,5 mg KOH/g und Basenstickstoff 0,86 % erhalten.

5

**Beispiel 6: Umsetzung Beispiel 3 mit Diethylaminoethanol**

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Rührer wurden 101 g eines paraffinischen Mineralöls und 206 g (0,25 mol) des Copolymers aus Beispiel 3 vorgelegt und 10 unter Stickstoffatmosphäre auf 90°C erhitzt. Innerhalb 10 min wurden 29,3 g (0,25 mol) N,N-Diethylethanolamin zugetropft und 5 Stunden bei 100°C gerührt. Es wurden 3,4 g Celite zugesetzt, homogenisiert und über eine Drucknutsche bei 100°C filtriert. Es wurde 320 g eines rotbraunen Öls mit Säurezahl 22,3 mg KOH/g und Basenstickstoff 0,97 % erhalten.

15

**Beispiel 7: Vergleichsbeispiel**

Dieser Emulgator wurde durch Umsetzung eines Polyisobutenylbernstein-säureanhydrids (Molekulargewicht des zugrundeliegenden Polyisobutens: 20 950 g/mol) mit einem Moläquivalent 2-Diethylaminoethanol bei 90°C erhalten.

**Beispiel 8:**

Der Emulgator nach Beispiel 4 wurde im Massenverhältnis 50 : 50 (unter 25 Berücksichtigung des Wirksubstanzgehaltes) mit dem Vergleichsemulgator nach Beispiel 7 gemischt und bei 60°C homogenisiert.

**Beispiel 9:**

30 Der Emulgator nach Beispiel 5 wurde im Massenverhältnis 50 : 50 (unter Berücksichtigung des Wirksubstanzgehaltes) mit dem Vergleichsemulgator nach Beispiel 7 gemischt und bei 60°C homogenisiert.

**Beispiel 10:**

Der Emulgator nach Beispiel 6 wurde im Massenverhältnis 50 : 50 (unter Berücksichtigung des Wirksubstanzgehaltes) mit dem Vergleichsemulgator nach

5 Beispiel 7 gemischt und bei 60°C homogenisiert.

**Bestimmung der Molekulargewichte der Basispolymere (Beispiele 1-3):**

Die Molekulargewichte wurden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) mit

10 Tetrahydrofuran als Eluens gegen Polyisobuten als Standard bestimmt; angegeben wurden die Werte für Mn und Mw. Die Molekulargewichtsbestimmungen schließen das im polymeren Anhydrid enthaltene unumgesetzte Polyisobuten mit ein. Die tatsächlichen Molekulargewichte des polymeren Anhydrids liegen dementsprechend bedeutend  
15 höher.

**Herstellung der Testemulsion**

Die verwendete Testemulsion besitzt folgende Zusammensetzung:

20 1,0 g Emulgator (100% Wirksubstanz ohne Berücksichtigung des Ölgehalts)  
6,3 g Weißöl  
81,0 g Ammoniumnitrat  
12,0 g Wasser

25 Das Weißöl mit Emulgator wird bei 80°C im einem hohen 250 ml Becherglas vorgelegt und unter Rühren mit einem wandgängigen VA-Ankerrührer und unter steigender Röhrgeschwindigkeit von 800 bis 2000 U/min die klare, heiße Ammoniumnitrat/Wasser-Schmelze mit einer Temperatur von 95 bis 98°C eingetragen. Die Schmelze wird am Anfang tropfenweise und dann in 15 sek. im  
30 Schuss aus einem enghalsigen 100 ml Erlenmeyerkolben so zugegeben, dass sie in der Mitte des Rührblatts verrührt werden kann, die Schmelze darf dabei nicht an der Wandung erstarrten. Die entstandene, transparente Emulsion wird 3 bis 5 min bei 80°C nachgerührt und noch heiß (ohne evtl. entstandene Kristalle) abgefüllt.

### Emulsionsstabilität

Die hergestellten Emulsionen wurden a) bei Raumtemperatur (ca. 20-25°C) als auch b) durch Temperaturwechsellagerung (jeweils im Wechsel 24 Stunden bei 5 0°C und 40°C) auf ihre Lagerstabilität untersucht. Die Beurteilung erfolgte visuell; die Emulsion wurde nicht mehr als stabil angesehen, wenn sich visuell sichtbar Kristallkeime gebildet hatten.

Emulgator	Lagerstabilität bei RT (d)	Lagerstabilität bei Temperaturwechsellagerung (d)	Polymer-Komponente	Additiv	Mischungsverhältnis
Beispiel 4	> 60	12			
Beispiel 5	> 60	> 60			
Beispiel 6	> 60	12			
Beispiel 7 (Vergl.)	> 30	> 60			
Beispiel 8	> 60	> 60	Beispiel 4	Beispiel 7	50 : 50
Beispiel 9	> 60	> 60	Beispiel 5	Beispiel 7	50 : 50
Beispiel 10	> 60	> 60	Beispiel 6	Beispiel 7	50 : 50

## Patentansprüche:

## 1. Sprengstoffzusammensetzung, enthaltend

5    A) einen sauerstoffliefernden Bestandteil, der eine disperse Phase bildet,  
B) einen organischen Bestandteil, der eine Dispersionsphase bildet, und  
C) mindestens einen Emulgator,

dadurch gekennzeichnet, dass der Emulgator ein Copolymer, enthaltend in  
10    statistischer oder geregelter Abfolge Struktureinheiten, die sich von

15    a) Maleinsäureanhydrid,  
b) einem oder mehreren Olefinen mit mehr als 40 Kohlenstoffatomen,  
und  
c) einem Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen ableiten,

wobei die Struktureinheiten, die sich von Maleinsäureanhydrid ableiten, durch  
Reaktion mit Alkoholen, Aminoalkoholen, Ammoniak oder Aminen modifiziert sind,  
umfasst.

20    2. Sprengstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Zusammensetzung ein alternierendes Copolymer aus einem Vinylester  
von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen, mindestens einem Olefin mit ca.  
40 - 500 Kohlenstoffatomen und Maleinsäureanhydrid enthält, das mit a)  
25    Alkoholen, b) Aminoalkoholen, c) Ammoniak oder d) Aminen modifiziert ist.

30    3. Sprengstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, dass das Olefin ein Polymer aus kurzkettigen Olefinen mit 2 - 6  
Kohlenstoffatomen ist.

30    4. Sprengstoffzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,  
dass das kurzkettige Olefin Buten oder ein Butenisomer ist.

5. Sprengstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefin Polyisobutylen verwendet wird.

6. Sprengstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1  
5 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Bestandteil c) des Emulgator-Copolymers ein C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Vinylester verwendet wird.

7. Sprengstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aus Maleinsäureanhydrid,  
10 Vinylestern und Olefinen mit einem Aminoalkohol zum Halbester oder einem Salz des Halbesters umgesetzt wird.

8. Sprengstoffzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Aminoalkohol 2-Dimethylaminoethanol oder 2-Diethylaminoethanol ist.  
15

9. Sprengstoffzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Emulgator ein Derivat eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids verwendet wird.

20 10. Sprengstoffzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Derivat eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids um ein Derivat eines Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrids handelt.

11. Terpolymer, enthaltend Monomereinheiten abgeleitet aus  
25 A) einem Olefin mit mehr als 40 C-Atomen,  
B) Maleinsäureanhydrid, und  
C) einem Vinylester mit 2 bis 12 C-Atomen.

12. Terpolymere, die durch polymeranaloge Umsetzung von Terpolymeren  
30 nach Anspruch 11 mit Alkoholen, Aminen, Ammoniak und Aminoalkoholen erhalten werden.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/00220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C06B47/14 C08F8/14 C08F8/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C06B C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 331 306 A (ICI AUSTRALIA OPERATIONS PROPRIETARY LTD.) 6 September 1989 (1989-09-06) page 2, line 38 -page 4, line 31 page 5, line 1 - line 15; claims 1-10 ---	1-12
Y	EP 0 561 600 A (THE LUBRIZOL CORPORATION) 22 September 1993 (1993-09-22) page 6, line 16 -page 9, line 41; claims 1-22 ---	1-12
Y	US 4 828 633 A (J. W. FORSBERG) 9 May 1989 (1989-05-09) the whole document ---	1-12
Y	DE 42 41 948 A (HOECHST AG) 16 June 1994 (1994-06-16) the whole document ---	1-12
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

19 June 2001

02/07/2001

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Permentier, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00220

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 931 110 A (L. F. MCKENZIE) 5 June 1990 (1990-06-05) column 4, line 66 -column 5, line 65; claims 1-12 ---	1
A	EP 0 330 375 A (ICI AUSTRALIA OPERATIONS PROPRIETARY LTD.) 30 August 1989 (1989-08-30) claims 1-10 ---	1
A	BE 729 419 A (MONSANTO CHEMICALS LTD.) 5 September 1969 (1969-09-05) page 3, paragraph 2 -page 4, paragraph 2 page 4, paragraph 4 -page 6, paragraph 1; claims 1-6 ---	1,11
A	EP 0 693 509 A (BASF AG) 24 January 1996 (1996-01-24) page 2, line 37 -page 4, line 54; claims 1-9 ---	1,11
A	EP 0 155 800 A (ICI PLC) 25 September 1985 (1985-09-25) cited in the application claims 1-17 ---	1,9,10
P,A	EP 0 994 087 A (CLARIANT GMBH) 19 April 2000 (2000-04-19) page 3, line 15 -page 4, line 10; claims 1-13 -----	1-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/00220

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 331306	A	06-09-1989	AU 612787 B AU 2993289 A CA 1339057 A CN 1036554 A GB 2216128 A JP 2015051 A JP 2622282 B MW 789 A NO 890753 A NZ 227899 A PH 26894 A ZA 8900991 A ZM 1089 A ZW 2389 A	18-07-1991 24-08-1989 29-07-1997 25-10-1989 04-10-1989 18-01-1990 18-06-1997 11-10-1989 24-08-1989 26-03-1992 03-12-1992 25-10-1989 27-10-1989 01-11-1989
EP 561600	A	22-09-1993	AT 196286 T AU 3522093 A BR 9300850 A CA 2091405 A CN 1076437 A DE 69329402 D DE 69329402 T ES 2152239 T FI 931162 A MX 9301440 A NO 930949 A RU 2127239 C US 5920031 A ZA 9301865 A	15-09-2000 23-09-1993 21-09-1993 18-09-1993 22-09-1993 19-10-2000 15-03-2001 01-02-2001 18-09-1993 01-09-1993 20-09-1993 10-03-1999 06-07-1999 05-10-1993
US 4828633	A	09-05-1989	AT 199535 T AU 617425 B AU 3031189 A CA 1331283 A DE 3856457 D EP 0346452 A MX 165708 B MX 9101704 A WO 8905786 A US 5407500 A US 5047175 A US 5527491 A US 4919178 A US 5129972 A US 5336439 A ZA 8809526 A	15-03-2001 28-11-1991 19-07-1989 09-08-1994 12-04-2001 20-12-1989 30-11-1992 01-12-1993 29-06-1989 18-04-1995 10-09-1991 18-06-1996 24-04-1990 14-07-1992 09-08-1994 27-12-1989
DE 4241948	A	16-06-1994	AU 663633 B AU 5229993 A EP 0603573 A JP 7002955 A US 5439981 A ZA 9309093 A	12-10-1995 23-06-1994 29-06-1994 06-01-1995 08-08-1995 08-08-1994
US 4931110	A	05-06-1990	AT 109443 T AU 619942 B AU 4887690 A BR 9000988 A	15-08-1994 06-02-1992 06-09-1990 19-02-1991

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/00220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4931110 A		CA 2009955 A DE 69011161 D DE 69011161 T EP 0389095 A JP 2267183 A JP 2919898 B MX 166437 B NO 900423 A, B, ZA 9000741 A	03-09-1990 08-09-1994 08-12-1994 26-09-1990 31-10-1990 19-07-1999 08-01-1993 04-09-1990 28-11-1990
EP 330375 A	30-08-1989	AU 610692 B AU 2993389 A CA 1329324 A CN 1035490 A, B CN 1111226 A GB 2216129 A JP 1261290 A MW 889 A MX 169281 B NO 890754 A NZ 227918 A PH 26513 A US 4999062 A ZA 8901112 A ZM 1189 A ZW 2689 A	23-05-1991 24-08-1989 10-05-1994 13-09-1989 08-11-1995 04-10-1989 18-10-1989 11-10-1989 28-06-1993 24-08-1989 26-03-1992 07-08-1992 12-03-1991 25-10-1989 27-10-1989 01-11-1989
BE 729419 A	05-09-1969	GB 1095204 A BE 729417 A FR 92499 E FR 94723 E FR 1507515 A GB 1145961 A GB 1106489 A GB 1186489 A	13-12-1967 05-09-1969 24-10-1969 13-03-1968 19-03-1969 20-03-1968 02-04-1970
EP 693509 A	24-01-1996	DE 4426003 A CA 2154039 A DE 59504667 D ES 2126814 T JP 8059738 A US 5976202 A	25-01-1996 23-01-1996 11-02-1999 01-04-1999 05-03-1996 02-11-1999
EP 155800 A	25-09-1985	AU 574140 B AU 4000685 A AU 616803 B AU 4262489 A CA 1321880 A DE 3568035 D GB 2156799 A, B HK 50789 A IE 58008 B IN 163182 A JP 1993050 C JP 7025625 B JP 60210590 A MW 785 A NO 850973 A, B	30-06-1988 26-09-1985 07-11-1991 01-02-1990 07-09-1993 09-03-1989 16-10-1985 30-06-1989 02-06-1993 20-08-1988 22-11-1995 22-03-1995 23-10-1985 08-10-1986 23-09-1985

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/00220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 155800 A		NZ 211346 A PH 20166 A SG 75788 G US 4822433 A ZA 8501806 A ZM 1485 A ZW 3885 A	27-10-1989 09-10-1986 23-03-1989 18-04-1989 24-12-1985 23-12-1985 22-10-1986
EP 994087 A	19-04-2000	DE 19847868 A AU 4759699 A BR 9904725 A	20-04-2000 20-04-2000 15-08-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00220

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C06B47/14 C08F8/14

C08F8/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBiete

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C06B C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 331 306 A (ICI AUSTRALIA OPERATIONS PROPRIETARY LTD.) 6. September 1989 (1989-09-06) Seite 2, Zeile 38 -Seite 4, Zeile 31 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 15; Ansprüche 1-10 ---	1-12
Y	EP 0 561 600 A (THE LUBRIZOL CORPORATION) 22. September 1993 (1993-09-22) Seite 6, Zeile 16 -Seite 9, Zeile 41; Ansprüche 1-22 ---	1-12
Y	US 4 828 633 A (J. W. FORSBERG) 9. Mai 1989 (1989-05-09) das ganze Dokument ---	1-12 -/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juni 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

II	nationales Aktenzeichen PCT/EP 01/00220
----	--

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 42 41 948 A (HOECHST AG) 16. Juni 1994 (1994-06-16) das ganze Dokument ---	1-12
A	US 4 931 110 A (L. F. MCKENZIE) 5. Juni 1990 (1990-06-05) Spalte 4, Zeile 66 -Spalte 5, Zeile 65; Ansprüche 1-12 ---	1
A	EP 0 330 375 A (ICI AUSTRALIA OPERATIONS PROPRIETARY LTD.) 30. August 1989 (1989-08-30) Ansprüche 1-10 ---	1
A	BE 729 419 A (MONSANTO CHEMICALS LTD.) 5. September 1969 (1969-09-05) Seite 3, Absatz 2 -Seite 4, Absatz 2 Seite 4, Absatz 4 -Seite 6, Absatz 1; Ansprüche 1-6 ---	1,11
A	EP 0 693 509 A (BASF AG) 24. Januar 1996 (1996-01-24) Seite 2, Zeile 37 -Seite 4, Zeile 54; Ansprüche 1-9 ---	1,11
A	EP 0 155 800 A (ICI PLC) 25. September 1985 (1985-09-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-17 ---	1,9,10
P,A	EP 0 994 087 A (CLARIANT GMBH) 19. April 2000 (2000-04-19) Seite 3, Zeile 15 -Seite 4, Zeile 10; Ansprüche 1-13 ----	1-12

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00220

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 331306	A	06-09-1989	AU 612787 B AU 2993289 A CA 1339057 A CN 1036554 A GB 2216128 A JP 2015051 A JP 2622282 B MW 789 A NO 890753 A NZ 227899 A PH 26894 A ZA 8900991 A ZM 1089 A ZW 2389 A	18-07-1991 24-08-1989 29-07-1997 25-10-1989 04-10-1989 18-01-1990 18-06-1997 11-10-1989 24-08-1989 26-03-1992 03-12-1992 25-10-1989 27-10-1989 01-11-1989
EP 561600	A	22-09-1993	AT 196286 T AU 3522093 A BR 9300850 A CA 2091405 A CN 1076437 A DE 69329402 D DE 69329402 T ES 2152239 T FI 931162 A MX 9301440 A NO 930949 A RU 2127239 C US 5920031 A ZA 9301865 A	15-09-2000 23-09-1993 21-09-1993 18-09-1993 22-09-1993 19-10-2000 15-03-2001 01-02-2001 18-09-1993 01-09-1993 20-09-1993 10-03-1999 06-07-1999 05-10-1993
US 4828633	A	09-05-1989	AT 199535 T AU 617425 B AU 3031189 A CA 1331283 A DE 3856457 D EP 0346452 A MX 165708 B MX 9101704 A WO 8905786 A US 5407500 A US 5047175 A US 5527491 A US 4919178 A US 5129972 A US 5336439 A ZA 8809526 A	15-03-2001 28-11-1991 19-07-1989 09-08-1994 12-04-2001 20-12-1989 30-11-1992 01-12-1993 29-06-1989 18-04-1995 10-09-1991 18-06-1996 24-04-1990 14-07-1992 09-08-1994 27-12-1989
DE 4241948	A	16-06-1994	AU 663633 B AU 5229993 A EP 0603573 A JP 7002955 A US 5439981 A ZA 9309093 A	12-10-1995 23-06-1994 29-06-1994 06-01-1995 08-08-1995 08-08-1994
US 4931110	A	05-06-1990	AT 109443 T AU 619942 B AU 4887690 A BR 9000988 A	15-08-1994 06-02-1992 06-09-1990 19-02-1991

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/00220

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4931110 A		CA 2009955 A DE 69011161 D DE 69011161 T EP 0389095 A JP 2267183 A JP 2919898 B MX 166437 B NO 900423 A, B, ZA 9000741 A	03-09-1990 08-09-1994 08-12-1994 26-09-1990 31-10-1990 19-07-1999 08-01-1993 04-09-1990 28-11-1990
EP 330375 A	30-08-1989	AU 610692 B AU 2993389 A CA 1329324 A CN 1035490 A, B CN 1111226 A GB 2216129 A JP 1261290 A MW 889 A MX 169281 B NO 890754 A NZ 227918 A PH 26513 A US 4999062 A ZA 8901112 A ZM 1189 A ZW 2689 A	23-05-1991 24-08-1989 10-05-1994 13-09-1989 08-11-1995 04-10-1989 18-10-1989 11-10-1989 28-06-1993 24-08-1989 26-03-1992 07-08-1992 12-03-1991 25-10-1989 27-10-1989 01-11-1989
BE 729419 A	05-09-1969	GB 1095204 A BE 729417 A FR 92499 E FR 94723 E FR 1507515 A GB 1145961 A GB 1106489 A GB 1186489 A	13-12-1967 05-09-1969 24-10-1969 13-03-1968 19-03-1969 20-03-1968 02-04-1970
EP 693509 A	24-01-1996	DE 4426003 A CA 2154039 A DE 59504667 D ES 2126814 T JP 8059738 A US 5976202 A	25-01-1996 23-01-1996 11-02-1999 01-04-1999 05-03-1996 02-11-1999
EP 155800 A	25-09-1985	AU 574140 B AU 4000685 A AU 616803 B AU 4262489 A CA 1321880 A DE 3568035 D GB 2156799 A, B HK 50789 A IE 58008 B IN 163182 A JP 1993050 C JP 7025625 B JP 60210590 A MW 785 A NO 850973 A, B	30-06-1988 26-09-1985 07-11-1991 01-02-1990 07-09-1993 09-03-1989 16-10-1985 30-06-1989 02-06-1993 20-08-1988 22-11-1995 22-03-1995 23-10-1985 08-10-1986 23-09-1985

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00220

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 155800	A	NZ 211346 A PH 20166 A SG 75788 G US 4822433 A ZA 8501806 A ZM 1485 A ZW 3885 A	27-10-1989 09-10-1986 23-03-1989 18-04-1989 24-12-1985 23-12-1985 22-10-1986
EP 994087	A	19-04-2000	DE 19847868 A AU 4759699 A BR 9904725 A
			20-04-2000 20-04-2000 15-08-2000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**